



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 33 564 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 195 33 564.3
⑳ Anmeldetag: 11. 9. 95
㉑ Offenlegungstag: 13. 3. 97

⑤ Int. Cl.⁸:
C 04 B 38/00
C 04 B 35/80
C 04 B 35/14
C 04 B 28/26
C 08 L 61/28
C 08 J 5/04
E 04 B 1/74
D 04 H 1/58
// (C08L 23/08,
31:04)C08L 23/02,
25/08,61/00,63/00,
77/00,75/04,79/04,
83/04,C08J 9/00,
B32B 5/02,5/18,
15/14,27/12

DE 195 33 564 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Frank, Dierk, Dr., 65719 Hofheim, DE; Zimmermann,
Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

⑤④ Faserhaltiges Aerogel-Verbundmaterial

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial, das 5 bis 97 Vol.-% Aerogel-Partikel, mindestens ein Bindemittel und mindestens ein Fasermaterial enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

DE 195 33 564 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial, das 5 bis 97 Vol.-% Aerogel-Partikel, mindestens ein Bindemittel und mindestens ein Fasermaterial enthält, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

5 Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,4 \text{ g/cm}^3$, weisen aufgrund ihrer sehr geringen Dichte, hohen Porosität und geringen Porendurchmesser eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterialien, wie z. B. in der EP-B-0 171 722 beschrieben.

Die hohe Porosität führt aber auch zu einer geringen mechanischen Stabilität sowohl des Gels, aus dem das 10 Aerogel getrocknet wird, als auch des getrockneten Aerogels selbst.

Aerogele im weiteren Sinne, d. h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne fallen Aerogele im engeren Sinn, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinne bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken 15 oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase, entfernt, bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel.

Bei der Verwendung des Begriffs Aerogele in der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um Aerogele im weiteren Sinn, d. h. im Sinn von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel".

Der Formgebungsprozeß des Aerogels wird während des Sol-Gel-Übergangs abgeschlossen. Nach Ausbildung der festen Gelstruktur kann die äußere Form nur noch durch Zerkleinern, beispielsweise Mahlen, verändert 20 werden, für eine andere Form der Beanspruchung ist das Material zu brüchig.

Für viele Anwendungen ist es jedoch notwendig, die Aerogele in Gestalt bestimmter Formkörper einzusetzen. Im Prinzip ist die Herstellung von Formkörpern schon während der Gelherstellung möglich. Jedoch würde der während der Herstellung typischerweise notwendige, diffusionsbestimmte Austausch von Lösemitteln (bzgl. 25 Aerogele: s. z. B. US-A-4,610,863, EP-A 0 296 076, bzgl. Aerogelverbundmaterial: s. z. B. WO 93/06044) und die ebenfalls diffusionsbestimmte Trocknung zu unwirtschaftlich langen Produktionszeiten führen. Daher ist es sinnvoll, im Anschluß an die Aerogel-Herstellung, also nach der Trocknung, einen Formgebungsschritt durchzuführen, ohne daß eine wesentliche Änderung der inneren Struktur des Aerogels im Hinblick auf die Anwendung stattfindet.

30 Für viele Anwendungen wird von einem Dämmstoff neben einer guten Wärmedämmung auch ein gutes Schalldämmvermögen gefordert. Eine gute Schalldämmung tritt typischerweise bei porösen Materialien auf, deren Porosität auf einer makroskopischen Skala ($> 0,1 \mu\text{m}$) liegt, da dann die Geschwindigkeitswellen des Schalls durch Reibung der Luft an den Porenwänden gedämpft werden. Monolithische Materialien ohne makro- 35 skopische Porosität weisen daher eine nur geringe Schalldämmung auf. Ist ein Material nur auf mikroskopischer Skala porös, wie z. B. monolithische Aerogele, so kann die Luft nicht durch die Poren strömen, sondern die Schallwellen werden auf das Gerüst des Stoffes übertragen, das sie ohne starke Dämpfung weiterleitet.

In der DE-A 33 46 180 werden biegefesten Platten aus Preßkörpern auf der Basis von aus der Flammpyrolyse gewonnenem Kieselsäureaerogel in Verbindung mit einer Verstärkung durch mineralische Langfasern beschrieben. Bei diesem aus der Flammpyrolyse gewonnenem Kieselsäureaerogel handelt es sich jedoch nicht um ein 40 Aerogel im obigen Sinne, da es nicht durch Trocknung eines Gels hergestellt wird und damit eine gänzlich andere Porenstruktur aufweist; daher ist es mechanisch stabiler und kann daher ohne Zerstörung der Mikrostruktur gepreßt werden, weist aber eine höhere Wärmeleitfähigkeit als typische Aerogele im obigen Sinne auf. Die Oberfläche solcher Preßkörper ist sehr empfindlich und muß daher etwa durch den Einsatz eines Binders an der Oberfläche gehärtet oder durch Kaschierung mit einer Folie geschützt werden.

45 In der EP-B-0 340 707 wird ein Dämmstoff der Dichte $0,1$ bis $0,4 \text{ g/cm}^3$ bestehend aus mindestens 50 Vol.-% Silica-Aerogel-Partikeln mit einem Durchmesser zwischen $0,5$ und 5 mm , die mittels mindestens einem organischen und/oder anorganischen Bindemittel verbunden sind, beschrieben. Sind die Aerogel-Partikel nur an den Berührungsflächen über das Bindemittel verbunden, so ist der resultierende Dämmstoff mechanisch nicht sehr stabil, da bei mechanischer Beanspruchung der vom Bindemittel bedeckte Teil des Aerogel-Partikels abreißt, das 50 Partikel dann nicht mehr gebunden ist und der Dämmstoff Risse erhält. Daher sollten möglichst alle Zwickel zwischen den Aerogel-Partikeln mit dem Bindemittel ausgefüllt sein. Bei sehr geringen Binderanteilen ist das resultierende Material zwar stabiler als reine Aerogele, doch können leicht Risse auftreten, wenn nicht alle Granulatkörner von Binder hinreichend umschlossen sind.

Bei einem für eine geringe Wärmeleitfähigkeit günstigen hohen Volumenanteil von Aerogel bleiben nur 55 geringen Volumenanteile von Binder in den Zwickelbereichen was besonders bei porösen Bindern wie z. B. Schäumen mit geringer Wärmeleitfähigkeit eine geringe mechanische Stabilität zur Folge hat. Das Ausfüllen aller Zwickelbereiche mit Binder führt weiterhin durch die reduzierte makroskopische Porosität (zwischen den Partikeln) zu einer stark reduzierten Schalldämmung im Material.

In der EP-A-489 319 wird ein Verbundschäumstoff mit niedriger Wärmeleitfähigkeit offenbart, der 20 bis 80 60 Vol.-% Silica-Aerogel-Partikel, 20 bis 80 Vol.-% eines die Aerogel-Partikel umhüllenden und miteinander verbindenden Styrolpolymerisatschäumstoffs der Dichte $0,01$ bis $0,15 \text{ g/cm}^3$ und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthält. Der so hergestellte Verbundschäumstoff ist zwar druckfest, aber bei hohen Konzentrationen an Aerogel-Partikeln nicht sehr biegefest.

In den noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldungen P 44 30 669.5 bzw. P 44 18 843.9 werden 65 Platten bzw. Matten aus einem faserverstärkten Aerogel beschrieben. Diese Platten oder Matten weisen zwar aufgrund des sehr hohen Aerogelanteils eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit auf, doch sind aufgrund der oben beschriebenen Diffusionsprobleme für ihre Herstellung relativ lange Herstellungszeiten notwendig.

In der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 45 771.5 wird ein Faservlies-Aerogel-Ver-

bundmaterial offenbart, das mindestens eine Lage Faservlies und Aerogel-Partikel aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Faservlies mindestens ein Bikomponenten-Faservlies enthält, dessen Fasern untereinander und mit den Aerogel-Partikeln durch das niedrigschmelzende Mantelmaterial verbunden sind. Dieses Verbundmaterial weist eine relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie eine hohe makroskopische Porosität und damit verbunden eine gute Schalldämmung auf, jedoch werden durch die Verwendung von Bikomponentenfasern der Temperaturbereich, in dem das Material verwendet werden kann, sowie die Brandschutzklasse eingeschränkt. Weiter sind die entsprechenden Verbundstoffe, insbesondere kompliziertere Formkörper, nicht einfach herzustellen.

Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verbundmaterial auf der Basis von Aerogel-Granulat bereitzustellen, das eine niedrige Wärmeleitfähigkeit aufweist, mechanisch stabil ist und sich leicht herstellen läßt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verbundmaterial auf der Basis von Aerogel-Granulat herzustellen, das zusätzlich noch eine gute Schalldämmung aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verbundmaterial, das 5 bis 97 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein Bindemittel enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens ein Fasermaterial enthält.

Durch das Bindemittel werden entweder die Fasern und Aerogele untereinander und miteinander verbunden oder aber das Bindemittel dient als Matrixmaterial, in das die Fasern und die Aerogel-Partikel eingebettet sind. Die Verbindung der Fasern und der Aerogel-Partikel untereinander sowie miteinander durch das Bindemittel sowie gegebenenfalls die Einbettung in eine Bindermatrix führt zu einem mechanisch stabilen Material geringer Wärmeleitfähigkeit.

Gegenüber einem Material, das nur aus Aerogel-Partikeln besteht, die über ihre Oberflächen verbunden oder in eine Bindermatrix eingelagert sind, führen überraschenderweise schon geringe Volumenanteile von Fasern bei gleichem Volumenanteil von Bindemittel zu einer wesentlichen mechanischen Verstärkung, da sie wesentliche Teile der Last übernehmen. Wird ein höherer Volumenanteil Fasern verwendet und nur wenig Bindemittel so kann ein poröses Material enthalten werden, in dem die durch den Binder verbundenen Fasern ein mechanisch stabiles Gerüst bilden, in das die Aerogel-Partikel eingelagert sind. Die dann auftretenden Luftporen führen zu einer höheren Porosität und damit verbesserten Schalldämmung.

Bei den Fasern kann es sich um natürliche oder künstliche, anorganische oder organische Fasern handeln, wie z. B. Cellulose-, Baumwoll- oder Flachfasern, Glas- oder Mineralfasern, Polyester-, Polyamid-, oder Polyaramidfasern. Die Fasern können dabei neu sein oder aus Abfällen, wie z. B. geschredderten Glasfaserabfällen oder Lumpenresten, erzeugt worden sein.

Die Fasern können glatt oder gekräuselt als Einzelfasern, als Bausch oder als Faservlies oder -gewebe vorliegen. Faservliese und/oder -gewebe können dabei als zusammenhängendes Ganzes und/oder in Form mehrerer kleiner Stücke in dem Verbundstoff enthalten sein.

Die Fasern können runde, trilobale, pentalobale, oktalobale, bändchen-, tannenbaum-, hantel- oder andere sternförmige Profile aufweisen. Ebenso können auch Hohlfasern verwendet werden.

Der Durchmesser der im Verbundstoff verwendeten Fasern sollte vorzugsweise kleiner als der mittlere Durchmesser der Aerogel-Partikel sein, um einen hohen Anteil Aerogel im Verbundstoff binden zu können. Durch Wahl von sehr dünnen Fasern wird der Verbundstoff leichter biegsam.

Vorzugsweise werden Fasern mit einem Durchmesser zwischen 1 µm und 1 mm verwendet. Typischerweise führt bei festem Volumenanteil von Fasern die Verwendung geringerer Durchmesser zu bruchfesteren Verbundmaterialien.

Die Länge der Fasern ist in keinsten Weise beschränkt. Vorzugsweise sollte jedoch die Länge der Fasern größer als der mittlere Durchmesser der Aerogel-Partikel sein.

Weiter können Mischungen der oben genannten Typen benutzt werden.

Die Stabilität wie auch die Wärmeleitfähigkeit des Verbundmaterials nimmt mit steigendem Faseranteil zu. Je nach Anwendungen sollte der Volumenanteil der Fasern vorzugsweise zwischen 0,1 und 40 Vol.-% liegen, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 0,1 und 15 Vol.-%.

Die Fasern können zur besseren Anbindung an die Matrix noch mit Schichten oder Kontaktvermittlern (coupling agents) beschichtet sein, wie z. B. bei Glasfasern üblich.

Geeignete Aerogele für die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien sind solche auf der Basis von Metalloxiden, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind (s. z. B. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel-Science, 1990, Kap. 2 und 3), wie beispielsweise Si- oder Al-Verbindungen oder solche auf der Basis organischer Stoffe, die für die Sol-Gel-Technik geeignet sind, wie zum Beispiel Melaminformaldehydkondensate (US-A-5,086,085) oder Resorcinformaldehydkondensate (US-A-4,873,218). Sie können aber auch auf Mischungen der obengenannten Materialien basieren. Bevorzugt verwendet werden Aerogele enthaltend Si-Verbindungen, besonders bevorzugt Aerogele enthaltend SiO₂, insbesondere SiO₂-Aerogele, die gegebenenfalls organisch modifiziert sind.

Zur Reduktion des Strahlungsbeitrages zur Wärmeleitfähigkeit kann das Aerogel IR-Trübungsmittel, wie z. B. Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Zirkondioxid oder Mischungen derselben enthalten.

Darüber hinaus gilt, daß die thermische Leitfähigkeit der Aerogele mit zunehmender Porosität und abnehmender Dichte abnimmt und zwar bis zu einer Dichte im Bereich von 0,1 g/cm³. Aus diesem Grund sind Aerogele mit Porositäten über 60% und Dichten zwischen 0,1 und 0,4 g/cm³ bevorzugt. Die Wärmeleitfähigkeit des Aerogel-Granulates sollte vorzugsweise weniger als 40 mW/mK, besonders bevorzugt weniger als 25 mW/mK betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden hydrophobe Aerogel-Partikel verwendet, die durch Einführen von hydrophoben Oberflächengruppen auf den Porenoberflächen der Aerogele während oder nach der Herstellung der Aerogele erhältlich sind.

Mit dem Begriff "Aerogel-Partikel" sollen in der vorliegenden Anmeldung Teilchen bezeichnet werden, die

entweder monolithisch sind, d. h. aus einem Stück bestehen, oder aber die im wesentlichen Aerogel-Partikel mit einem Durchmesser kleiner als der des Teilchens enthalten, die durch ein geeignetes Bindemittel verbunden sind und/oder durch Pressen zu einem größeren Teilchen zusammengefügt sind.

- Die Größe der Körner richtet sich nach der Anwendung des Materials. Um jedoch einen hohen Anteil von Aerogel-Granulat binden zu können, sollten die Partikel größer als die Faserdurchmesser, vorzugsweise größer als 30 µm sein. Um eine hohe Stabilität zu erreichen, sollte das Granulat nicht zu grobkörnig sein, vorzugsweise sollte der Durchmesser der Körner kleiner als 1 cm sein. Für besondere Anwendungen kann es darüber hinaus besonders bevorzugt sein, daß der Durchmesser der Aerogel-Partikel kleiner als 0,5 mm ist.

- Um einerseits eine geringe Wärmeleitfähigkeit andererseits eine ausreichende mechanische Stabilität des Verbundmaterials zu erreichen, sollte der Volumenanteil des Aerogels vorzugsweise zwischen 20 und 95 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 95 Vol.-% liegen, wobei hohe Volumenanteile zu geringerer Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit führen. Zur Erzielung einer hohen Porosität des Gesamtmaterials und damit erhöhten Schallabsorption sollten noch Luftporen im Material enthalten sein, wozu der Volumenanteil des Aerogels unter 85 Vol.-% liegen sollte.

- Zur Erreichung hoher Aerogel-Volumenanteile kann vorzugsweise Granulat mit einer günstigen bimodalen Korngrößenverteilung verwendet werden. Je nach Anwendung, z. B. im Bereich Schalldämmung, können auch andere Verteilungen Verwendung finden.

- Fasern und Aerogel-Partikel sowie Fasern und Aerogel-Partikel untereinander werden durch mindestens ein Bindemittel verbunden. Das Bindemittel kann entweder nur eine Verbindung der Fasern und Aerogel-Partikel untereinander und miteinander bewirken oder als Matrixmaterial dienen. Hierzu sind alle bekannten Bindemittel geeignet. So können anorganische Bindemittel wie z. B. Wasserglaskleber, oder organische Bindemittel wie Schmelzklebstoffe (z. B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyamide oder Polyolefine), Reaktionsklebstoffe (z. B. Epoxiharzklebstoffe, reaktive Polyurethanklebstoffe, Phenol-, Resorcin-, Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Silikonharzklebstoffe, Polyimid- und Polybenzimidazolharze) oder wäßrige Dispersionsklebstoffe (z. B. Styrol-Butadien- und Styrol-Acrylester-Copolymere) verwendet werden. Weiter ist auch die Verwendung von Mischungen dieser Substanzen möglich.

Bildet das Bindemittel eine Matrix, in die Aerogele und Fasern eingebettet sind, so werden wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit vorteilhaft poröse Materialien mit Dichten kleiner als 0,75 g/cm³ wie Schäume, vorzugsweise Polymerschäume (z. B. Polystyrol- oder Polyurethan-Schäume), verwendet.

- Um eine Verteilung des Bindemittels in den Zwickelhohlräumen bei hohem Aerogelanteil und möglichst guter Verklebung zu erreichen, sollten in dem Fall, daß man von Bindemitteln in fester Form ausgeht, die Körner des Bindemittels vorzugsweise kleiner als die des Aerogel-Granulates sein. Ebenso kann eine Verarbeitung bei erhöhtem Druck notwendig sein.

- Muß das Bindemittel bei erhöhten Temperaturen wie z. B. im Fall von Schmelzklebern oder Reaktionsklebern wie z. B. Melaminformaldehydharzen, verarbeitet werden, so muß das Bindemittel so gewählt werden, daß dessen Schmelztemperatur die Schmelztemperatur der Fasern nicht überschreitet.

- Das Bindemittel wird im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 50 Vol.-% des Verbundmaterials verwendet, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Vol.-%. Die Auswahl des Bindemittels richtet sich nach den mechanischen und thermischen Anforderungen an den Verbundstoff sowie den Anforderungen im Hinblick auf den Brandschutz.

Der Verbundstoff kann in wirksamen Mengen weitere Zusatzstoffe wie z. B. Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Synergisten für Flammenschutzmittel, Antistatika, Stabilisatoren, Weichmacher und IR-Trübungsmittel enthalten.

- Weiterhin kann der Verbundstoff Zusatzstoffe enthalten, die zu seiner Herstellung benutzt werden bzw. bei der Herstellung entstehen, so z. B. Gleitmittel zum Verpressen, wie Zinkstearat, oder die Reaktionsprodukte von sauren bzw. säureabspaltenden Härtungsbeschleunigern bei der Verwendung von Harzen.

- Die Brandklasse des Verbundmaterials wird durch die Brandklasse des Aerogels, der Fasern und des Bindemittels sowie weiterer gegebenenfalls enthaltener Stoffe bestimmt. Um eine möglichst günstige Brandklasse des Verbundmaterials zu erhalten, sollten vorzugsweise nichtentflammbare Fasertypen, wie z. B. Glas- oder Mineralfasern, oder schwerentflammbare Fasertypen wie z. B. TREVIRA C[®] oder Melaminharzfasern, Aerogele auf anorganischer Basis, besonders bevorzugt auf der Basis von SiO₂, und schwerentflammbare Bindemittel wie z. B. anorganische Bindemittel oder Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Silikonharzklebstoffe, Polyimid- und Polybenzimidazolharze verwendet werden.

- Wird das Material in Form von flächigen Gebilden, wie z. B. Platten oder Matten, verwendet, kann es auf mindestens einer Seite mit mindestens einer Deckschicht kaschiert sein, um die Eigenschaften der Oberfläche zu verbessern, so z. B. die Robustheit zu erhöhen, sie als Dampfsperre auszubilden oder gegen leichte Verschmutzbarkeit zu schützen. Die Deckschichten können auch die mechanische Stabilität des Verbundstoff-Formteils verbessern. Werden auf beiden Flächen Deckschichten verwendet, so können diese gleich oder verschieden sein.

- Als Deckschichten eignen sich alle dem Fachmann bekannten Materialien. Sie können nicht-porös sein und damit als Dampfsperre wirken, wie z. B. Kunststofffolien, vorzugsweise Metallfolien oder metallisierte Kunststofffolien, die Wärmestrahlung reflektieren. Es können aber auch poröse Deckschichten verwendet werden, die ein Eindringen von Luft in das Material ermöglichen und damit zu einer besseren Schalldämpfung führen, wie z. B. poröse Folien, Papiere, Gewebe oder Vliese.

- Die Deckschichten können selbst auch aus mehreren Schichten bestehen. Die Deckschichten können mit dem Bindemittel befestigt sein, durch das die Fasern und die Aerogel-Partikel untereinander und miteinander verbunden sind, es kann aber auch ein anderer Kleber Verwendung finden.

Die Oberfläche des Verbundmaterials kann auch durch Einbringen mindestens eines geeigneten Materials in eine Oberflächenschicht geschlossen und verfestigt werden. Als Materialien sind z. B. thermoplastische Polyme-

re, wie z. B. Polyethylen und Polypropylen, oder Harze wie z. B. Melaminformaldehydharze geeignet.

Die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien weisen Wärmeleitfähigkeiten zwischen 10 und 100 mW/mK, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50 mW/mK, besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 40 mW/mK auf.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials bereitzustellen.

Liegt das Bindemittel zunächst in Pulverform vor, das bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck im Fall von Schmelzklebern schmilzt und im Fall von Reaktionsklebern reagiert, so kann das Verbundmaterial beispielsweise folgendermaßen erhalten werden: Mit üblichen Mischvorrichtungen werden Aerogel-Partikel, Fasermaterial und Bindemittel gemischt. Dieses Gemisch wird anschließend einer Formgebung unterzogen. Das Aushärten des Gemisches in der Form erfolgt je nach Art des Bindemittels gegebenenfalls unter Druck durch Erwärmen, z. B. bei Reaktionsklebern, oder bei Schmelzklebern durch Erhitzen über den Schmelzpunkt des Bindemittels und nachfolgendes Abkühlen unter den Schmelzpunkt des Bindemittels. Ein auf einer Makroskala poröses Material kann insbesondere nach folgendem Verfahren erhalten werden: Falls die Fasern nicht schon in gebauschter Form (z. B. kleine Bäusche von Schnitffasern oder kleine Stücke eines Vlieses) vorliegen, werden sie mit dem Fachmann bekannten Methoden zu kleinen Bäuschen verarbeitet. Bereits in diesem Schritt kann gegebenenfalls das Aerogel-Granulat zwischen die Fasern gebracht werden. Danach werden diese Bäusche zusammen mit dem Bindemittel und gegebenenfalls den Aerogel-Partikeln z. B. in einem Mischer vermischt, bis sich Bindemittel und gegebenenfalls Aerogel-Partikel möglichst gleichmäßig zwischen den Fasern verteilt haben. Die Masse wird dann in eine Form gegeben und gegebenenfalls unter Druck auf eine Temperatur erhitzt, die im Fall von Schmelzklebern oberhalb der Schmelztemperatur des Klebers und im Fall von Reaktionsklebern oberhalb der für die Reaktion notwendigen Temperatur liegt. Nachdem das Bindemittel geschmolzen ist bzw. reagiert hat, wird das Material abgekühlt. Vorzugsweise werden hier Melaminformaldehydharze verwendet. Durch die Anwendung höherer Drücke läßt sich die Dichte des Verbundmaterials erhöhen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch verpreßt. Dabei ist es dem Fachmann möglich, für den jeweiligen Anwendungszweck die geeignete Presse und das geeignete Preßwerkzeug auszuwählen. Gegebenenfalls können zum Verpressen dem Fachmann bekannte Gleitmittel, wie z. B. Zinkstearat bei Melaminformaldehydharzen zugesetzt werden. Aufgrund des hohen Luftanteils der aerogelhaltigen Preßmassen ist der Einsatz von Vakuum-Pressen vorteilhaft. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die aerogelhaltigen Preßmassen zu Platten verpreßt. Um ein Anbacken der Preßmasse an die Preßstempel zu vermeiden, kann das zu verpressende, aerogelhaltige Gemisch mit Trennpapier gegen die Preßstempel abgetrennt werden. Die mechanische Festigkeit der aerogelhaltigen Platten kann durch Auflaminieren von Siebgeweben, Vliesen oder Papieren auf die Plattenoberfläche verbessert werden. Die Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere können sowohl nachträglich auf die aerogelhaltigen Platten aufgebracht werden, wobei die Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere zuvor beispielsweise mit Melaminharzen imprägniert werden können und dann in einer beheizbaren Presse unter Druck mit den Plattenoberflächen verbunden werden, als auch, in einer bevorzugten Ausführungsform, in einem Arbeitsschritt durch Einlegen der Siebgewebe, Vliese bzw. Papiere, die gegebenenfalls zuvor mit Melaminharz imprägniert werden können, in die Preßform und Auflegen auf die zu verpressende aerogelhaltige Preßmasse und anschließend unter Druck und Temperatur zu einer aerogelhaltigen Verbundplatte verpreßt werden.

Das Verpressen findet in Abhängigkeit vom verwendeten Bindemittel im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 1000 bar und Temperaturen von 0 bis 300°C in beliebigen Formen statt.

Im Fall der Phenol-, Resorcin-, Harnstoff- und Melaminformaldehydharze findet das Verpressen vorzugsweise bei Drücken von 5 bis 50 bar, besonders bevorzugt 10 bis 20 bar und Temperaturen vorzugsweise von 100 bis 200°C, besonders bevorzugt 130 bis 190°C und insbesondere zwischen 150 und 175°C in beliebigen Formen statt.

Liegt das Bindemittel zunächst in flüssiger Form vor, so kann der Verbundstoff beispielsweise folgendermaßen erhalten werden: Mit üblichen Mischvorrichtungen werden die Aerogel-Partikel und das Fasermaterial gemischt. Das so erhaltene Gemisch wird dann mit dem Bindemittel beschichtet, z. B. durch Besprühen, in eine Form gebracht und in der Form ausgehärtet. Das Aushärten des Gemisches erfolgt je nach Art des Bindemittels gegebenenfalls unter Druck durch Erwärmen und/oder Verdampfen des verwendeten Lösungs- oder Dispersionsmittels. Bevorzugt werden die Aerogel-Partikel mit den Fasern in einem Gasstrom verwirbelt. Mit der Mischung wird eine Form gefüllt, wobei beim Füllvorgang das Bindemittel aufgesprüht wird.

Ein auf einer Makroskala poröses Material kann insbesondere nach folgendem Verfahren erhalten werden: Falls die Fasern nicht schon in gebauschter Form (z. B. kleine Bäusche von Schnitffasern oder kleine Stücke eines Vlieses) vorliegen, werden sie mit dem Fachmann bekannten Methoden zu kleinen Bäuschen verarbeitet. Bereits in diesem Schritt kann gegebenenfalls das Aerogel-Granulat zwischen die Fasern gebracht werden. Andernfalls werden diese Bäusche danach zusammen mit dem Aerogel-Granulat z. B. in einem Mischer vermischt, bis sich die Aerogel-Partikel möglichst gleichmäßig zwischen den Fasern verteilt haben. In diesem Schritt oder danach wird das Bindemittel möglichst fein verteilt auf das Gemisch gesprüht, das dann in einer Form gegebenenfalls unter Druck auf die für das Binden notwendige Temperatur gebracht wird. Danach wird der Verbundstoff mit üblichen Verfahren getrocknet.

Wird als Bindemittel ein Schaum verwendet, so kann das Verbundmaterial je nach Art des Schaums auch folgendermaßen hergestellt werden.

Wird der Schaum durch Expansion expandierbarer Granulatkörner in einer Form wie im Fall von expandiertem Polystyrol hergestellt, so werden alle Komponenten innig vermischt und dann typischerweise erhitzt, vorteilhaft mittels Heißluft oder Dampf. Durch die resultierende Ausdehnung der Partikel wird der Druck in der Form erhöht, wodurch das Zwickelvolumen von dem Schaumstoff ausgefüllt und die Aerogel-Partikel in dem Verbund fixiert werden. Nach dem Abkühlen wird das Verbundstoff-Formteil der Form entnommen und

gegebenenfalls getrocknet.

Wird der Schaum durch Extrusion oder Expansion eines flüssigen Gemisches mit nachfolgender Verfestigung erzeugt, können die Fasern der Flüssigkeit beigemischt werden. Die Aerogel-Partikel werden mit der entstandenen Flüssigkeit gemischt, die dann aufschäumt.

5 Soll das Material mit einer Deckschicht versehen werden, so kann diese beispielsweise vor bzw. nach dem Befüllen einer Form in diese eingelegt werden, so daß die Kaschierung und die Formgebung in einem Arbeitsschritt stattfinden können, wobei als Bindemittel für die Kaschierung vorzugsweise das Verbundstoff-Bindemittel benutzt wird. Es ist aber ebenso möglich, den Verbundstoff erst im nachhinein mit einer Deckschicht zu versehen.

10 Die Form des Formteils, das aus dem erfindungsgemäßen Verbundstoff besteht, ist in keiner Weise beschränkt; insbesondere kann der Verbundstoff in Plattenform gebracht werden.

Aufgrund des hohen Anteils an Aerogel und dessen geringer Wärmeleitfähigkeit eignen sich die Verbundstoffe sehr gut zur Wärmedämmung.

Der Verbundstoff kann, z. B. in Form von Platten, als Schallabsorptionsmaterial direkt oder in der Form von 15 Resonanzabsorbern für die Schalldämmung verwendet werden. Zusätzlich zu der Dämpfung des Aerogel-Materials tritt nämlich je nach Porosität durch makroskopische Poren eine zusätzliche Dämpfung durch Luftreibung an diesen makroskopischen Poren im Verbundmaterial auf. Die makroskopische Porosität kann durch die Veränderung von Faseranteil und -durchmesser, Korngröße und Anteil der Aerogel-Partikel und Art des Binders beeinflußt werden. Die Schalldämpfung in ihrer Frequenzabhängigkeit und ihrer Größe kann über die 20 Wahl der Deckschicht, der Dicke der Platte und der makroskopischen Porosität in dem Fachmann bekannter Weise verändert werden.

Die erfindungsgemäßen Verbundmaterialien eignen sich weiterhin aufgrund der makroskopischen Porosität und besonders der großen Porosität und spezifischen Oberfläche des Aerogels auch als Adsorptionsmaterialien für Flüssigkeiten, Dämpfe und Gase.

25 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben:

Beispiel 1

Formkörper aus Aerogel, Mikrocellulose und Melamin-Formaldehydharz

30 Es werden 140 g eines organisch modifizierten SiO_2 -Aerogels (77 Vol-%), 75 g Melaminformaldehydpulverharz Madurit® MW 909 (10 Vol-%) und 17,5 g Mikrocellulose Typ 402-2B der Firma Mikrotechnik, Miltenberg am Main (13 Vol-%) innig vermischt. Der Aerogel-Granulat, das analog dem Beispiel der DE-A-43 42 548 hergestellt wurde, hat eine Korngröße im Bereich von 50 bis 250 μm , eine Schüttdichte von 0,117 g/cm^3 , eine 35 BET-Oberfläche von 540 m^2/g und eine Wärmeleitfähigkeit von 18,4 $\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$. Der Boden der Preßform mit einer Grundfläche von 30 cm \times 30 cm wird mit Trennpapier ausgelegt, darüber kommt ein Siebgewebe mit Maschenweite 5 mm. Darauf wird die aerogelhaltige Preßmasse gleichmäßig verteilt, mit einem Siebgewebe von 5 mm Maschenweite bedeckt und das ganze mit einem Trennpapier abgedeckt. Es wird bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 20 bar 9 Minuten mit anschließender Rückkühlung gepreßt. Der als stabile 40 Platte erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 0,38 kg/m^3 und eine Wärmeleitfähigkeit von 37 $\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$.

Beispiel 2

Formkörper aus Aerogel, Melamin-Formaldehydharz und verschiedenen Füllstoffen

45 Es werden 140 g eines organisch modifizierten SiO_2 -Aerogels aus Beispiel 1, 75 g Melaminformaldehydpulverharz Madurit® MW 909 und die in der Tabelle 1 angegebenen Füllstoffe innig vermischt und in einer Presse mit einer Grundfläche von 30 cm \times 30 cm bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 10 bis 20 bar 10 Minuten gepreßt. Die Dichten der erhaltenen Platten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

50

55

60

65

Tabelle 1

Zusammensetzung der Preßmassen in Vol.-% und erhaltene Dichten der Formkörper

Nr.	Aerogel [Vol.-%]	Madurit MW 909 [Vol.-%]	Füllstoff 1 [Vol.-%]	Füllstoff 2 [Vol.-%]	Dichte [kg/ m ³]
A	77 %	10 %	Steinwolle 13 %		0,31
B	77 %	10 %	Textilfasern 13 %		0,36
C	77 %	10 %	Glasfasern 13 %		0,38
D	83 %	11 %	Mikrocellu- lose 6 %		0,39
E	88 %	11 %	Glasfaser 1 %		0,36
F	78 %	11 %	Steinwolle 11 %		0,33
G	78 %	11 %	Mikrocellu- lose 11 %		0,32
H	77 %	10,5 %	Mikrocellu- lose 12 %	Glasfaser 0,5 %	0,32
I	77 %	10,7 %	Mikrocellu- lose 12 %	Glasfaser 0,3 %	0,40

Vergleichsbeispiel

Formkörper aus Melamin-Formaldehydharz und Kieselsäure

Es werden 90 g Melaminformaldehydpulverharz Madurit® MW 396 mit 100 g Kieselsäure Perkasil® KS 404, 30 g Mikrocellulose und 2,5 g Zinkstearat gründlich durchgemischt und in einer Presse mit einer Grundfläche von 12 cm × 12 cm bei einer Temperatur von 155° C und einem Druck von 270 bar 4 Minuten gepreßt. Der erhaltene Formkörper hat eine Dichte von 1,37 kg/m³ und eine Wärmeleitfähigkeit von 150 mW/m · K.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Aerogel-Granulate wurden mit einer Heizdrahtmethode (siehe z. B. O. Nielsson, G. Rüschpöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures — High Pressures, Vol. 21, 267—274 (1989)) gemessen.

Die Wärmeleitfähigkeiten der Formkörper wurden nach DIN 52612 gemessen.

Patentansprüche

1. Verbundmaterial, enthaltend 5 bis 97 Vol.-% Aerogel-Partikel und mindestens ein Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Fasermaterial aufweist.
2. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil des Fasermaterials 0,1 bis 40 Vol.-% beträgt.
3. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial als Hauptbestandteil Glasfasern enthält.
4. Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fasermaterial als Hauptbestandteil organische Fasern enthält.
5. Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Aerogel-Partikel im Bereich von 20 bis 95 Vol.-% liegt.
6. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aerogel-Partikel Porositäten über 60%, Dichten unter 0,4 g/cm³ und Wärmeleitfähigkeiten von weniger als

40 mW/mK aufweisen.

7. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerogel ein SiO₂-Aerogel ist, das gegebenenfalls organisch modifiziert ist.

5 8. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Aerogel-Partikel hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen.

9. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Dichte aufweist, die kleiner als 0,75 g/cm³ ist.

10. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel als Hauptbestandteil ein anorganisches Bindemittel enthält.

10 11. Verbundmaterial gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Bindemittel Wasserglas ist.

12. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel als Hauptbestandteil ein organisches Bindemittel enthält.

15 13. Verbundmaterial gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel Melaminformaldehydharz ist.

14. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Aerogel-Partikel und/oder das Bindemittel mindestens ein IR-Trübungsmittel enthalten.

20 15. Verbundmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flächige Form aufweist und auf mindestens einer Seite mit mindestens einer Deckschicht kaschiert ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aerogel-Partikel und das Fasermaterial mit dem Bindemittel mischt, die Mischung der Formgebung und der Härtung unterzieht.

25 17. Verwendung eines Verbundmaterials gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Wärme- und/oder Schalldämmung.

30

35

40

45

50

55

60

65